ESSAI D'UNE ÉTUDE

N° 351

SUR

LES GLUCOSES

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 6 décembre 1884

PAR

PROSPER GUILHAUMON

Né à Béziers (Hérault)

Préparateur de Chimie

Lauréat 2e année : Mention très-honorable.
1er Prix, Médaille d'argent (Travaux pratiques)
Lauréat 3e année : 1er Prix, Médaille d'or.
1er Prix, Médaille d'argent (Travaux pratiques).

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1884

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR. *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✿ ✠✠ (I.P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRE

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

B. CAUVY (I. P. ✿), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A Monsieur Félix JEANJEAN

Professeur de Chimie analytique et de Toxicologie
à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

A MES MAITRES

A mes Amis

P. GUILHAUMON.

INTRODUCTION.

Les glucoses constituent, sans contredit, un groupe de corps d'une très grande importance. Aussi, un grand nombre de chimistes se sont occupés de leur étude et de celle de leurs combinaisons.

Nous avons pensé qu'il pouvait être de quelque intérêt de réunir les connaissances actuellement acquises sur ces composés.

Malheureusement, l'obligation du service militaire ne nous a pas permis de consacrer à cette étude tout le temps que comportait un pareil sujet. Aussi nous espérons que nos Juges tiendront compte de cette circonstance et qu'ils voudront bien nous continuer, à cette occasion, la bienveillance qu'ils n'ont cessé de nous témoigner pendant la durée de nos études pharmaceutiques.

Pour faciliter notre travail, nous avons divisé cette étude des glucoses en trois parties :

1° Des glucoses en général ;

2° Etude particulière des glucoses connus ;

3° Différents modes de dosage du glucose ordinaire.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0103

ESSAI D'UNE ÉTUDE

SUR

LES GLUCOSES

PREMIÈRE PARTIE.

DES GLUCOSES EN GÉNÉRAL.

On donne le nom d'*hydrates de carbone* à un ensemble de composés ternaires dont le caractère saillant est de contenir dans leur molécule un nombre d'atomes d'hydrogène double de celui de l'oxygène, de sorte que leur formule générale peut être écrite :

$$C^{m}(H^{2}O)^{n}.$$

Au point de vue de leur composition et de leurs propriétés chimiques, ces corps peuvent être divisés en trois groupes : les *Glucoses*, les *Saccharoses* et les *Amyloses*.

Nous ne nous occuperons dans cette étude que du premier de ces groupes, celui des Glucoses.

D'après Berthelot, les glucoses seraient des alcools hexatomiques isologues de la mannite ou bien des composés à fonction mixte (alcools aldéhydes) dérivés de la mannite et de la dulcite et fonctionnant encore comme alcools pentatomiques.

Une autre hypothèse, due à M. Tollens, tendrait à faire considérer les glucoses comme des alcools hexatomiques ayant perdu deux atomes d'hydrogène dans deux carbones différents.

Il est difficile de soutenir la première hypothèse ; on ne connaît, en effet, aucun exemple d'un alcool donnant, par oxydation, un second alcool isologue du premier. Dans ce cas, c'est toujours une aldéhyde qui prend naissance. Or, M. Gorup-Besanez a obtenu un glucose par l'oxydation de la mannite, ce qui tendrait à prouver que les glucoses sont des aldéhydes.

D'autres raisons militent, du reste, en faveur de cette seconde hypothèse. Linnemann a découvert que le glucose donne de la mannite sous l'action de l'hydrogène naissant ; et comme d'après l'étude de ses propriétés, la mannite doit être considérée comme dérivant de l'hexane normal, on est conduit à attribuer au glucose la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C\overset{O}{\underset{H}{}} \end{array}$$

Qui en fait une aldéhyde encore 5 fois alcool. L'expé-

rience justifie ce fait en fournissant, comme l'a fait voir M. Colley, une *acétochlorhydrose:*

$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{array}$$

Ce corps traité par l'acide nitrique fumant donne la *tétracétonitrine bien cristallisée.*

$$\begin{array}{l} CH^2.NO^3 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ CH.C^2H^3O^2 \\ | \\ C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{array}$$

On connaît encore un éther tétrasulfochlorhydrique obtenu par l'action du chlorure de sulfuryle sur le glucose.

$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH.O.SO^3H \\ | \\ CH.O.SO^3H \\ | \\ CH.O.SO^3H \\ | \\ CH.O.SO^2H \\ | \\ C\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{array}$$

De plus, le glucose se comporte comme les aldéhydes vis-à-vis des solutions alcalines d'argent et de cuivre qu'il réduit en s'oxydant.

De même que les aldéhydes, le glucose agit sur le réactif suivant, dû à Penzold et Fischer. On dissout l'acide sulfoné de diazobenzol dans une solution alcaline en excès. Sous l'influence du glucose ou d'une aldéhyde, ce réactif donne, au bout de quelques minutes, une coloration rouge passant peu à peu au violet. On opère cette réaction de la manière suivante: on dissout l'acide sulfonique de diazobenzol dans 60 p. d'eau et on ajoute un peu de solution de soude caustique; la substance à reconnaître est mêlée à une solution alcaline diluée et une petite quantité d'amalgame de sodium.

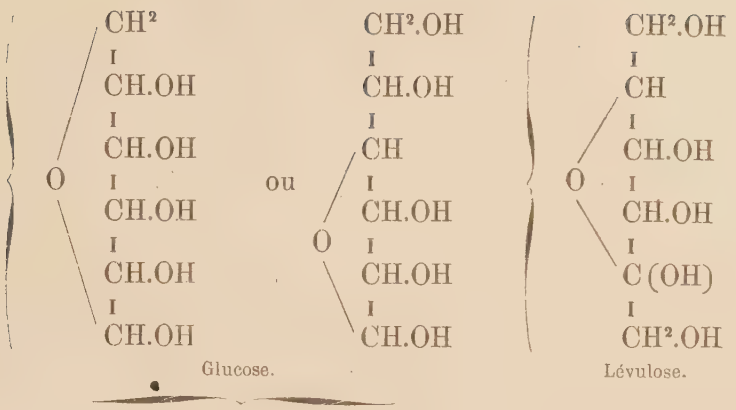
Par oxydation ménagée, le glucose peut fournir un acide monobasique et encore 5 fois alcool, l'acide *gluconique* $C^6H^{12}O^7$, par oxydation du seul groupe aldéhydique.

Enfin, l'aniline peut se combiner au glucose en formant un composé défini, la *glucosanilide:*

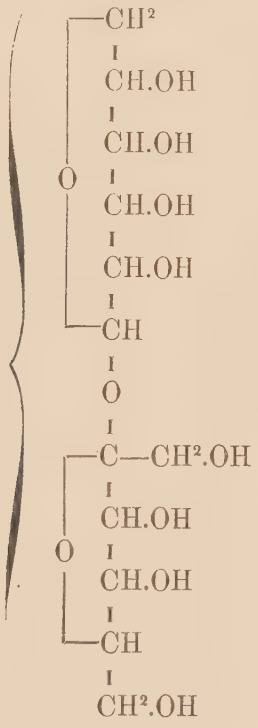
$$CH^2.OH-(CH.OH)^4—CH.AzC^6H^5.$$

Ce composé est analogue à l'aldéhyde-ammoniaque moins une molécule d'eau.

La nature aldéhydique des glucoses a été récemment mise en doute par M. Tollens. A la suite de ses expériences, il compare les matières sucrées au trioxyméthylène qui, d'après lui, sans avoir la fonction aldéhyde, réduit les sels d'argent; il pense que des formules à fonction d'anhydrides internes expliquent beaucoup mieux les faits et particulièrement ceux, si fréquents, d'hydratation. Il propose d'écrire le glucose, la lévulose et le sucre de la manière suivante :



Glucose. Lévulose.



Sucre de Canne,

Nous nous contenterons seulement de signaler ces diverses hypothèses; il nous serait difficile d'émettre une opinion sur un sujet aussi délicat.

Propriétés générales des glucoses. — Les glucoses sont caractérisées par un certain nombre de propriétés importantes qui contribuent à en faire un groupe assez bien défini. Nous allons les passer en revue successivement.

Les glucoses servent d'aliment à un grand nombre de microbes qui leur communiquent la propriété de subir un grand nombre de fermentations. Suivant les conditions où elles se trouvent, elles peuvent subir les fermentations alcoolique, lactique et visqueuse.

La fermentation alcoolique est provoquée par le ferment de la levûre de bière, connu sous le nom de *saccharomyces cerevisiæ*, ou par certains organismes ou moisissures, tels que le *Mycoderma vini*, le *Penicillium glaucum*, l'*Aspergillus niger*, le *Mucor mucedo*, etc. Sous l'influence de ces ferments, les glucoses se transforment *directement* en alcool ordinaire et anhydride carbonique. Mais il se forme en même temps un assez grand nombre de substances parmi lesquelles nous citerons la glycérine, l'acide succinique et divers alcools monoatomiques ou polyatomiques.

La fermentation lactique est produite par un organisme particulier que Pasteur a décrit sous le nom de *ferment lactique*. Cette fermentation se produit très souvent en même temps que la fermentation alcoolique, mais le ferment se développe de préférence dans les liqueurs alcalines, tandis que le ferment de la levûre de bière est favorisé au contraire par un milieu acide. Le ferment lactique a pour effet de dédoubler le glucose en deux molécules d'acide lactique.

La fermentation visqueuse des glucoses consiste en une altération à la suite de laquelle les solutions sucrées devien-

nent filantes et visqueuses ; il se forme généralement de la mannite, en même temps que la matière visqueuse dont la composition est analogue à celle de la gomme ou de la dextrine $C^6H^{10}O^5$.

Un second caractère essentiel des glucoses est l'action réductrice qu'ils exercent sur certains sels métalliques, comme les sels d'argent, de mercure, de bismuth, de cuivre. Différents modes de dosage fondés sur cette réaction ont été indiqués. Nous les étudierons dans la troisième partie de ce travail.

On a aussi utilisé pour le dosage des glucoses la propriété qu'ils possèdent de dévier le plan de polarisation de la lumière. Les glucoses sont dextrogyres ou lévogyres.

Enfin, les acides et les alcalis agissent sur les glucoses en les décomposant et formant des produits ulmiques dont la plupart sont imparfaitement connus.

Les principaux glucoses connus sont: le glucose ordinaire ou sucre de raisin, la lévulose, la maltose, la mannitose et la galactose.

On range encore dans le groupe des glucoses, certaines substances qui n'en possèdent pas toutes les propriétés, mais qui s'en rapprochent cependant par l'ensemble de leurs caractères. Les plus connus sont: l'inosite, la sorbine, l'eucalyne, la dambose et l'arabinose.

Nous allons étudier maintenant d'une manière successive tous les glucoses que nous venons d'énumérer.

DEUXIEME PARTIE.

ÉTUDE DES PRINCIPAUX GLUCOSES CONNUS.

Glucose ordinaire.— Le glucose ordinaire, connu encore sous les noms de glucose de raisin, glucose d'amidon, glycose, dextroglycose, est très répandu dans le règne végétal.

Il se rencontre tout formé dans le miel, où il est associé à la lévulose; on le trouve encore dans un grand nombre de fruits et principalement dans le raisin; c'est lui qui forme cette poussière blanche et cristalline qui recouvre les pruneaux et les figues sèches. M. Landérer a constaté sa présence dans les opiums du commerce; il existe aussi dans le pavot, la thridace, le lactucarium.

Le Dr Braun l'a caractérisé dans les tubercules de ***Melanthium cochinchineuse***, de l'***asparagus lucidus***, dans le Sarcocarpe du ***Phœnix dactylifera***. On le trouve encore dans l'urine des diabétiques presque à l'état de pureté, et dans quelques autres liquides de l'économie animale, tels que le sang, la lymphe. Claude Bernard a démontré sa présence et sa formation dans le foie.

Proust et Löwitz sont les premiers chimistes qui ont distingué le glucose du sucre de canne. Plus tard, Kirchoff a constaté sa formation par l'action des acides étendus sur l'amidon; Braconnot découvrit ensuite que la cellulose donnait aussi du glucose sous l'influence des acides étendus.

Le glucose prend naissance, dans beaucoup de circons-

tances, par la transformation de l'amidon, de la dextrine, de la cellulose, et d'une manière générale des saccharoses et des amyloses, sous l'influence des acides dilués. Dans cette réaction, il se produit souvent deux glucoses isomériques ; ainsi le sucre de canne fournit un mélange à parties égales de glucose et de lévulose, le mélitose fournit du glucose et de l'eucalyne, la lactose fournit du glucose et de la galactose.

L'action de l'acide chlorhydrique sur la chondrine, ou celle de l'acide sulfurique sur la chitine, fournit également du glucose.

Un grand nombre de principes végétaux connus sous le nom de glucosides, possèdent la propriété de se dédoubler, sous l'influence de l'ébullition avec les acides, ou par l'action de certains ferments, en glucoses et en d'autres principes. Les glucosides connus aujourd'hui sont en très grand nombre. Nous citerons parmi les plus importants, l'amygdaline, la digitaline, la salicine, la populine, la phlorizine, la santonine, la saponine, la solanine, le tannin, etc.

On peut obtenir le glucose par plusieurs procédés que nous allons passer successivement en revue.

1° *Au moyen du miel.* — Le miel renferme un mélange de glucose et de lévulose. En le traitant par l'alcool froid, la lévulose se dissout et le glucose reste à peu près à l'état de pureté. Pour le purifier, il suffit de soumettre à une forte pression, et de faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Siègle propose d'étaler en couches minces sur des briques poreuses du miel en grumeaux. Au bout de quelques jours, les briques sont recouvertes d'une masse blanche que l'on purifie comme précédemment. Le miel cristallisé peut fournir le quart environ de son poids de glucose.

2° *Au moyen du sucre interverti.*— Le sucre interverti, mélange de glucose et de lévulose, peut être obtenu facilement par l'action des acides étendus, sur le sucre de canne ou saccharose. On concentre alors le produit obtenu, et on applique le procédé précédent.

Schwarz propose de dissoudre du sucre de canne dans l'alcool à 80°, légèrement acidulé par l'acide chlorhydrique; le sucre se dissout lentement, et au bout de quelque temps la liqueur laisse déposer du glucose pur.

Soxhlet indique un mode opératoire différent. A un mélange de 500^{cc} d'alcool à 90° et de 20^{cc} d'acide chlorhydrique fumant maintenu à 45°, on ajoute par petites portions 160 grammes de sucre de canne, en agitant chaque fois jusqu'à dissolution complète. Au bout de quelques jours, il se dépose environ 10 gr. de glucose anhydre. On se sert alors de ces cristaux pour déterminer la cristallisation dans une solution analogue à la précédente, mais préparée sur de plus grandes quantités; on essore le produit obtenu, on le lave à l'alcool froid et on le fait cristalliser dans l'alcool méthylique. Soxhlet a reconnu que l'emploi de l'alcool méthylique, d'une densité de 0,810 à 20°, permettait de séparer facilement la lévulose du glucose.

Au moyen des urines diabétiques.—L'urine des diabétiques contient souvent une quantité assez considérable de glucose, cette quantité peut aller jusqu'à 60 et même 80 gr. par litre. Pour en extraire le glucose, on évapore l'urine au bain-marie, et on reprend le résidu par de l'alcool concentré et bouillant, qui dissout le glucose. On décolore la liqueur par le noir animal; puis on évapore à consistance sirupeuse et on laisse cristalliser. On purifie les cristaux obtenus par des cristallisations successives dans l'alcool bouillant.

Par l'action de la diastase sur l'amidon.— On sait que la diastase est un ferment soluble qui se produit dans l'orge pendant sa germination. En chauffant à 70° un mélange d'eau, d'amidon et d'orge germée, on opère la transformation de l'amidon en dextrine et ensuite en glucose. On arrête l'ébullition lorsque la liqueur filtrée ne se colore plus en bleu par l'iode et ne précipite plus par addition d'alcool. On évapore alors la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse Le glucose cristallise au bout de quelque temps.

D'après Payen, la transformation complète de la dextrine en glucose est difficile à réaliser par ce procédé. Il a reconnu que cette transformation s'effectuait bien, si l'on séparait le glucose formé, de la dextrine que la diastase n'a pas encore transformée.

Cette séparation peut s'effectuer au moyen de l'alcool dans lequel la dextrine est insoluble.

Par l'action des acides étendus sur l'amidon.— Ce procédé sert à préparer industriellement de grandes quantités de glucose. On délaie 500 kilogrammes d'amidon dans 1000 kilos d'eau à 58°, additionnée de 10 kilos d'acide sulfurique. On chauffe le tout à la vapeur, de manière à obtenir une température de 100° à 104°.

La réaction est complètement terminée, lorsque le liquide ne bleuit plus par l'iode et ne précipite plus par l'alcool. On soutire alors la liqueur et on sature l'acide sulfurique par de la craie ; on laisse reposer pour permettre au sulfate de chaux formé de se déposer, on décante et on évapore rapidement jusqu'à 32° Baumé, en enlevant au fur et à mesure une certaine quantité de sulfate de chaux qui se dépose. En évaporant ensuite le sirop à 45°, on obtient par refroidissement une masse blanche amorphe, assez difficilement soluble dans l'eau : c'est ce que l'on nomme le glucose en masse.

Si l'on n'évapore la liqueur que vers 30° Baumé, on obtient par le refroidissement des cristaux mamelonnés que l'on égoutte et que l'on sèche ensuite sur d'épaisses tablettes de plâtre et enfin dans une étuve à 25°. Le glucose ainsi obtenu est connu sous le nom de glucose granulé. Il est beaucoup plus pur que le glucose en masse ; les impuretés ont été entraînées dans les mélasses.

Dans cette préparation, la transformation de l'amidon en glucose est toujours incomplète ; les glucoses commerciaux ne renferment que 60 à 70 p. 100 de glucose pur. Suivant Allihn, la transformation est d'autant plus complète que l'acide est plus concentré, le temps d'action plus prolongé et la température plus élevée. On peut néanmoins arriver à transformer en glucose jusqu'à 95 p. 100 de l'amidon en chauffant ce dernier en vase clos avec de l'eau additionnée de $^1/_{100}$ d'acide sulfurique pendant trois heures à 114°.

La cellulose (coton, chanvre, lin, chiffons) peut être substituée à l'amidon. Mais dans ce cas, il faut d'abord dissoudre la cellulose dans l'acide sulfurique concentré, abandonner le liquide à lui-même pendant 24 heures, puis étendre d'eau, saturer une partie de l'acide et achever l'opération en chauffant à 100° pendant 12 heures environ.

Propriétés. — Le glucose cristallise de ses solutions aqueuses sous forme de masses sphéroïdales ou de grains opaques, avec une molécule d'eau de cristallisation, Sa formule est alors $C^6H^{12}O^6 + H^2O$. Il possède une saveur sucrée qui est à celle de la saccharose ordinaire dans le rapport de 1 à 1 $^2/_3$.

Obtenu par évaporation de sa solution alcoolique, il est en fines aiguilles microscopiques anhydres. Du reste, les cristaux de glucose hydraté se changent en glucose anhydre vers 60° dans l'air sec. M. Arno Behr, introduisant dans des solutions aqueuses concentrées de glucose, des cristaux de glucose anhydre, a vu se former des cristaux de glucose

anhydre. Il a ensuite reconnu que l'addition de ces cristaux n'était pas nécessaire et que la production de cristaux de glucose anhydre dépend de la température à laquelle se produit la cristallisation ; la température la plus convenable est celle de 30° à 35°.

Le glucose est très soluble dans l'eau: 100 parties d'eau dissolvent, d'après Anthon, 81,68 de glucose pur et anhydre ou 89,36 de glucose monohydraté ; l'eau bouillante le dissout en toutes proportions. L'alcool le dissout aussi, surtout à l'ébullition.

Le glucose dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, d'où les noms de dextrose ou dextroglycose qu'on lui donne parfois. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage est de + 53°,4. Il varie peu avec le dissolvant et avec la température, il dépend au contraire de la concentration des solutions. Chose remarquable, une solution, récemment préparée de glucose cristallisé, présente au début un pouvoir rotatoire double du précédent. Ce pouvoir s'abaisse ensuite peu à peu jusqu'au minimum de + 53°,4. Si l'on opère avec le glucose fondu, la solution donne immédiatement le pouvoir rotatoire minimum.

Le glucose, chauffé à 60°, commence à fondre; à 100°, il perd son eau de cristallisation; à 170°, il perd de l'eau en se convertissant en glucosane :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6 H^{12} O^6} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^6 H^{10} O^5} + \underset{\text{Eau.}}{H^2 O}$$

Cette substance a une saveur faiblement amère. Elle est dextrogyre mais moins que le glucose. Elle régénère le glucose par l'ébullition avec les acides étendus. Chauffée avec les acides en présence de l'alcool, elle forme des éthers. Chauffé à une température plus élevée, le glucose se convertit en caramel à la manière du sucre de canne ; enfin, il se

décompose en dégageant des gaz carbonés et en laissant un résidu de charbon.

Le chlore n'agit pas sur le glucose à la température ordinaire; à 80°, on observe une légère coloration jaune; à 112°, la réaction est très vive, la masse se boursouffle beaucoup, noircit et il reste une masse charbonneuse ne possèdant plus les propriétés réductrices du glucose.

Le brome agit de la même manière.

L'iode n'agit pas.

Mélangé à de l'éponge de platine et chauffé à 140° dans un courant d'oxygène, le glucose donne de l'eau et de l'anhydride carbonique ; il est décomposé complètement à 250°. Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il donne, d'après Liebig, de l'aldéhyde ordinaire, de l'acroléine et de l'acide formique.

Par l'action de l'amalgame de sodium, une solution aqueuse de glucose donne de la mannite en même temps que des alcools éthylique, isopropylique, hexylique et de l'acide lactique.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans le colorer, en donnant un dérivé sulfoconjugué, l'acide *sulfoglucique*, que l'on sépare en précipitant le sel plombique de cet acide par l'hydrogène sulfuré. Si l'on dissout le glucose dans l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute de l'alcool à 95°, on obtient de la dextrine sous forme de précipité d'apparence gommeuse, que l'on sépare en le dissolvant dans l'eau après l'avoir lavé et en évaporant à sec. La dextrine par ébullition avec l'acide sulfurique dilué reproduit le glucose.

L'acide nitrique concentré et froid donne un dérivé nitré, le *nitroglucose ;* à chaud, l'acide étendu donne un mélange d'acides oxalique et oxysaccharique.

Par l'action des acides acétique, benzoïque, stéarique,

Berthelot a obtenu des éthers composés ou glucosides de diverses compositions.

Par l'action du chlorure d'acétyle, M. Colley a obtenu une acétochlorhydrose; il a obtenu aussi une acétonitrose et un éther tétrasulfochlorhydrique. Nous avons indiqué dans le chapitre précédent la constitution de ces procédés.

L'action des alcalis sur le glucose est assez importante.

La liqueur brunit fortement avec formation de produits connus sous le nom d'acides glucique et mélassique.

Le glucose se combine avec les bases alcalines et alcalino-terreuses; ces combinaisons sont très altérables, sous l'influence de la chaleur.

On connaît deux glusosates de baryte, l'un, qui a pour formule:

$$C^6H^{10}BaO^6$$

s'obtient en traitant par l'eau de baryte une solution alcoolique de glucose, et précipitant par un excès d'alcool. On lave ensuite le précipité à l'alcool fort et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. C'est une poudre blanche, d'une saveur caustique, très soluble dans l'eau.

En versant l'une dans l'autre deux solutions, l'une de glucose, l'autre de baryte dans l'alcool méthylique, on obtient un second glucosate de baryte ayant pour formule:

$$4\,(C^6H^{11}O^6)\,Ba^2, BaO + 6H^2O.$$

Le précipité lavé à l'alcool méthylique est desséché ensuite dans le vide au-dessus de la chaux. Après cette dessiccation, on peut le porter à 100° sans le décomposer.

Le glucose donne, avec l'oxyde de plomb, deux combinaisons: la première, obtenue en précipitant une solution de glucose par une solution ammoniacale d'acétate de plomb, a pour composition, après dessiccation dans le vide,

$$(C^6H^9O^6)^2Pb^3, 4H^2O$$

La seconde s'obtient en dissolvant 20 parties de glucose et 35 parties d'acétate neutre de plomb, dans 400 parties d'eau, et ajoutant 25 parties d'ammoniaque liquide. Le précipité, séché dans le vide, puis à 100°, a pour composition :

$$C^6H^8Pb^2O^6$$

On cite encore un glucosate de cuivre :

$$C^6H^6O^6Cu^3,\ 2H^2O$$

obtenu de la manière suivante : on dissout dans l'eau 2 parties de glucose et 6 parties de potasse, et on ajoute une solution concentrée d'acétate de cuivre, en agitant jusqu'à dissolution du précipité formé tout d'abord. On filtre et on précipite par 200^{cc} d'alcool fort. Ce corps est soluble dans l'eau, mais devient insoluble avec le temps. La chaleur décompose sa solution aqueuse.

Le glucose forme, avec le chlorure de sodium, deux combinaisons moléculaires bien définies : la première, obtenue par l'évaporation d'une solution contenant deux molécules de glucose pour une de sel marin, a pour formule :

$$2\,(C^6H^{12}O^6),NaCl + H^2O.$$

Elle est en cristaux volumineux, incolores, transparents. Ses solutions aqueuses ont un pouvoir rotatoire dextrogyre qui diminue comme pour le glucose jusqu'au minimum de 47°,14.

La seconde combinaison obtenue par Callaud en évaporant à cristallisation une urine diabétique saturée de chlorure de sodium, est en cristaux bien définis et répond à la formule :

$$C^6H^{12}O^6,NaCl + {}^1/_2H^2O.$$

Le bromure de sodium donne aussi, avec le glucose, un composé cristallisé que l'on écrit :

$$2(C^6H^{12}O^6),NaBr.$$

formant des prismes isomorphes de la combinaison correspondante de glucose et de chlorure de sodium.

Enfin, nous avons déjà cité, dans la première partie de ce travail, une autre combinaison de glucose, la glucosanilide. Ce composé s'obtient en dissolvant le glucose à chaud dans son poids d'aniline ; par refroidissement, la glucosanilide se précipite sous forme d'une matière vitreuse, jaune, que l'on purifie par des lavages à la benzine.

Le glucose réduit certaines solutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'acétate mercureux, le sublimé corrosif, le nitrate d'argent, le chlorure d'or. C'est sur cette réduction que sont fondées les méthodes de dosage du glucose que nous traiterons spécialement dans la troisième partie de cette étude. La réduction des sels de cuivre donne lieu à la formation d'un précipité rouge-brique d'oxyde cuivreux Cu^2O ; cette réaction permet de reconnaître 1 millionième de glucose.

M. Löventhal a indiqué, pour reconnaître le glucose, le réactif suivant : on fait, d'une part, une dissolution renfermant :

Acide tartrique.....	60 gr.
Carbonate de soude....	120 —
Eau distillée.....	250 —

d'autre part, une dissolution contenant :

Carbonate de soude....	120 gr.
Eau distillée.....	250 —

On mêle ces deux liqueurs et on ajoute :

Perchlorure de fer cristallisé.... 5 à 6 gr.

On porte à l'ébullition quelques instants et on filtre.

Cette liqueur est d'une couleur jaune et inaltérable, même à la lumière. Portée à l'ébullition avec une solution de glucose, elle se colore en brun en abandonnant un précipité volumineux par le refroidissement.

Braün conseille l'emploi de la solution suivante :

Acide picrique	1 gr.
Eau	250 —

Le liquide sucré étant porté vers 90°, on y laisse tomber quelques gouttes de ce réactif et on fait bouillir ; la liqueur devient d'un rouge foncé par suite de la réduction de l'acide pricrique et de sa transformation en acide picramique.

Francqui indique un réactif obtenu en précipitant une solution de nitrate de bismuth par la potasse et redissolvant le précipité au moyen de l'acide tartrique. Une solution de glucose chauffée avec ce réactif devient brune et produit un précipité de bismuth métallique sous forme d'une poudre noire, d'aspect cristallin et adhérente au verre. Mais pour employer cette liqueur, la solution de glucose doit être exempte d'albumine et de matières sulfurées.

Nylander a modifié ce réactif de la manière suivante :

Sous-nitrate de bismuth	2 gr.
Tartrate de potasse et de soude	4 —
Solution de potasse au 1/8	100 —

La recherche du glucose dans l'urine peut se faire directement à l'aide de ce réactif. On emploie une partie pour dix de l'urine à examiner ; il est inutile de séparer le précipité de phosphates qui se produit dans l'opération.

Nicklés a indiqué un moyen pour différencier le glucose du sucre de canne. Le réactif qu'il emploie est le tétrachlorure de carbone CCl^4, obtenu en décomposant le sulfure de

carbone par le chlore et la vapeur d'eau. En enfermant du sucre de canne dans un tube avec ce réactif et le maintenant à 100° pendant quelque temps, on voit la substance changer d'aspect; elle se couvre en certains points de taches brunes qui finissent par envahir toute la masse. Dans les mêmes conditions, le glucose conserve sa couleur et ne brunit pas, même à la longue.

Le glucose subit la fermentation alcoolique, sans se modifier préalablement. Les produits de cette fermentation sont l'alcool, l'anhydride carbonique et en même temps différents alcools, soit monoatomiques comme les alcools prophylique, butylique primaire non normal (Wurtz), amylique, soit polyatomiques comme la glycérine et la mannite. Certaines substances, telles que la magnésie, la chaux, l'ammoniaque, le calomel, le sulfate de cuivre, l'alun ralentissent la fermentation du glucose. D'autres, comme le brome, la soude caustique, les acides sulfurique, oxalique, tartrique, le nitrate d'argent, le sublimé corrosif, l'annulent complètement (Bouchardat).

Placé dans des conditions convenables, le glucose peut aussi éprouver la fermentation lactique et la fermentation visqueuse.

Lévulose.

La lévulose, qui doit son nom à son fort pouvoir lévogyre, est une matière sucrée qui forme la portion incristallisable du sucre de certains fruits ; elle s'y trouve, en général, associée à du glucose. Elle existe aussi dans le sucre de canne interverti, qui est un mélange à parties égales de glucose ordinaire et de lévulose. Cette substance que l'on n'avait pas pu isoler dans un état de pureté satisfaisant et dont les propriétés physiques avaient été déduites des différences cons-

tatées entre les propriétés du glucose et celle du sucre interverti, a été l'objet d'une étude de la part de MM. Jungfleisch et Lefranc qui ont fait connaître la lévulose cristallisée, ses modes de production et quelques-unes de ses propriétés.

Modes de production. — Procédé de M. Dubrunfaut. — Ce procédé permet de retirer la lévulose du sucre interverti, mais sans réussir à l'obtenir autrement que sous la forme d'un sirop incristallisable.

Pour isoler la lévulose, on mélange intimement 10 gr. de sucre interverti, 6 gr. d'hydrate de chaux et 100 gr. d'eau. La masse, d'abord liquide, devient pâteuse par l'agitation. Elle renferme alors du glucosate de calcium liquide et du lévulosate solide; on l'exprime fortement et on le décompose par l'acide oxalique. La lévulose reste en solution et se dépose par l'évaporation à l'état d'un sirop incristallisable.

2° *Procédé Girard.*— Une solution de saccharose à 10 p. 100 additionnée de 2 millièmes d'acide chlorhydrique, est abandonnée à 60°, l'interversion se fait à la longue, mais la liqueur ne se colore pas. Le liquide refroidi à — 5°, est additionné de 6 grammes de chaux éteinte finement tamisée par 10 grammes de sucre employé, puis on agite. La masse se prend rapidement en une masse solide de lévulosate que l'on essore. Le lévulosate est décomposé par une solution d'acide oxalique très étendue. Pour extraire la lévulose de cette solution, on la refroidit à — 10° en agitant jusqu'à ce que le tiers de la solution soit pris en glace. Les cristaux sont alors exprimés, et la solution est soumise de nouveau à la congélation. En répétant plusieurs fois cette opération, on

obtient un sirop de lévulose très concentré que l'on évapore dans le vide (Girard, *Bulletin Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 155).

3° Lévulose d'inuline. — Procédé Jungfleisch. — M. Bouchardat a montré que l'inuline fournit par saccharification complète un seul sucre, la lévulose; c'est en s'appuyant sur ces faits que M. Jungfleisch a indiqué les procédés suivants :

1° Par la saccharification de l'inuline sans faire intervenir de réactif.

2° Par la saccharification sulfurique.

1° On chauffe au bain-marie vers 100°. pendant 100 ou 120 heures, l'inuline dissoute dans dix fois son poids d'eau; on évapore rapidement au bain-marie en consistance sirupeuse, et l'on reprend par de l'alcool à 90° ou 92°, qui laisse insolubles l'inuline non modifiée et ses dérivés de transformation incomplète; la solution alcoolique filtrée, décolorée par le noir animal et distillée, laisse un résidu de lévulose sirupeuse. Celui-ci est, en réalité, un mélange complexe; car il renferme non seulement les impuretés que pourrait contenir l'inuline, mais de plus, la lévulose étant, en sa qualité d'alcool polyatomique, susceptible de former facilement par déshydratation divers dérivés éthérés, ces derniers existent dans le produit. La masse conserve sa forme sirupeuse, et si on la dessèche sous une cloche au moyen de l'acide sulfurique, elle subit des pertes d'eau variables et se change en une matière vitreuse.

Pour enlever plus nettement à la lévulose sirupeuse l'eau qu'elle tient en dissolution, on lui fait subir des traitements à l'alcool absolu froid. Après plusieurs lavages à l'alcool absolu, le résidu insoluble, séparé et enfermé dans un vase exactement clos, abandonne peu à peu, lorsqu'on le laisse séjourner dans un lieu froid, des aiguilles présentant l'appa-

rence des cristaux de mannite ; finalement, il cristallise en entier.

Le même résidu dissous à chaud dans l'alcool absolu, laisse déposer la lévulose en grande partie sous forme sirupeuse pendant le refroidissement, mais l'eau-mère, séparée dès que le tout est revenu à la température ordinaire, produit lentement de longues et fines aiguilles de lévulose, groupées en sphères.

Dans tous les cas, la cristallisation s'effectue plus rapidement et plus sûrement si on l'amorce avec un cristal provenant d'une autre opération.

2° La transformation de l'inuline en lévulose s'opère plus rapidement par la saccharification sulfurique. On chauffe à 100° pendant une heure l'inuline dissoute dans l'eau aiguisée de quelques millièmes d'acide sulfurique (celui-ci étant ajouté sous forme d'un volume connu de liqueur titrée). La réaction terminée, on ajoute un volume d'eau de baryte titrée, contenant une quantité d'alcali équivalente à celle de l'acide sulfurique employé, on filtre, on évapore dans le vide au bain-marie après décoloration au noir animal, et l'on fait subir au sirop obtenu les traitements à l'alcool. Par ce procédé, la lévulose est altérée par l'acide sulfurique en proportion sensible en donnant naissance à des matières incristallisables plus abondantes que dans le produit de la saccharification sans acide.

Remarque. — MM. Jungfleisch et Lefranc ont en outre recherché si la lévulose du sucre interverti était cristallisable comme celle de l'inuline et si elle lui était identique ou différente.

La méthode employée pour obtenir ces résultats est celle de M. Dubrunfaut en faisant usage des modifications indiquées par M. Péligot (Comptes-rendus, t. xc, p. 153) qui ren-

dent plus sûre et plus abondante la cristallisation du lévulosate de chaux. La solution du sucre interverti doit être préparée avec certaines précautions.

1° Ne pas mettre plus de un millième d'acide sulfurique dans les liqueurs où se produit l'interversion.

2° Ne pas prolonger l'ébullition au-delà de 4 ou 5 minutes.

3° Refroidir la liqueur immédiatement après l'interversion, afin d'éviter l'action ultérieure du réactif.

4° Neutraliser la liqueur refroidie, on obtient ainsi un sirop moins coloré.

Mode opératoire avec les modifications. — On dissout le sucre de canne à intervertir dans l'eau bouillante, on ajoute à la liqueur 1 millième d'acide sulfurique préalablement dilué, on maintient l'ébullition pendant 5 minutes, et l'on refroidit aussitôt la liqueur en plongeant dans l'eau froide le vase qui la contient. On porte au bain-marie, on y verse un excès d'hydrate de chaux pur, on agite vivement et l'on verse aussitôt le mélange tiède et contenant en suspension de l'hydrate de chaux non dissous, sur un filtre suffisamment grand pour le recevoir en entier. La liqueur filtrée à 30°, puis refroidie à 0°, fournit une abondante cristallisation de lévulosate de chaux aiguillé, que l'on traite, après l'avoir essoré et délayé dans l'eau, par l'acide oxalique jusqu'à réaction franchement acide ; le mélange est additionné d'un léger excès de carbonate de chaux en poudre, pour enlever toute trace d'acide. La liqueur filtrée ensuite est tout-à-fait incolore et donne pas évaporation dans le vide de la lévulose sirupeuse, également incolore. Cette dernière traitée par l'alcool absolu, cristallise peu à peu.

Ces expériences ont montré qu'il n'y a aucune différence entre la lévulose provenant de l'interversion du sucre de canne et celle que fournit la saccharification de l'inuline. De

plus, un cristal de chacun de ces sucres fait cesser la sursaturation des solutions de l'autre. Il n'existe donc qu'une seule lévulose. et l'expression de sucre incristallisable doit cesser de lui être appliqué. (Jungfleisch, *Journal de Ph et Chim.*, 5e série, t. IV.)

Propriétés.—La lévulose prise en masse cristallisée présente l'apparence de la mannite cristallisée. Déposée de sa solution alcoolique, elle constitue des aiguilles incolores, fines, soyeuses, rayonnant autour d'un point central en formant des groupes sphériques.

La lévulose est déliquescente, très soluble dans l'eau et dans l'alcool faible. Sa saveur est plus sucrée que celle du glucose.

Elle réduit le tartrate cupro- potassique, et son pouvoir réducteur est égal à celui du glucose.

L'action successive du chlore et de l'oxyde d'argent transforme la lévulose en acide glycollique. Avec le brome, il se produit en outre de l'acide oxalique et du bromoforme.

Chauffée à 170°, la lévulose se transforme en lévulosane d'après la formule :

$$\underset{\text{Lévulose}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Lévulosane}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O$$

Sous l'action de l'eau bouillante, la lévulosane reproduit la lévulose.

La lévulose dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière ; son pouvoir rotatoire est égal à — 106° à la température de 15°. Il varie d'un manière très sensible avec la température : il diminue de 0,75 p. 100 pour chaque degré d'élévation de température au-dessus de 15° ; il augmente dans les mêmes proportions quand la température s'abaisse.

Dubrunfaut a préparé une combinaison de la lévulose avec la chaux ; mais ce composé s'altère rapidement à l'air.

La lévulose subit la fermentation alcoolique. Lorsqu'on fait fermenter du sucre interverti, le glucose disparaît le premier, et le résidu s'enrichit en lévulose qui ne disparaît que plus tard (Berthelot).

Maltose

En faisant agir la diastase sur l'amidon, Dubrunfaut obtint un sucre, la maltose, que l'on avait toujours confondu avec le glucose, mais qui ne lui est cependant pas identique.

L'auteur de cette découverte n'avait pas isolé ce produit dans un état de pureté suffisant, de sorte que son importance était restée méconnue jusqu'à ces derniers temps où des travaux sont venus récemment montrer tout l'intérêt qui s'attache à ce composé et le rôle considérable qu'il joue dans de nombreuses circonstances et particulièrement dans la fabrication de la bière.

Préparation.— Procédé Schulze modifié par Soxhlet.— On prend de la fécule et on la délaye à froid dans une certaine quantité d'eau (2 k^{os} fécule pour 9 litres d'eau). On transforme cette fécule en empois à la température du bain-marie. Quand l'empois est refroidi vers 60° ou 65°, on l'agite avec une macération faite à 40° de 150 gr. de malt sec et on maintient le tout à la même température pendant 1 heure. On porte ensuite à l'ébullition, on filtre la liqueur chaude et on évapore en couches minces jusqu'à consistance sirupeuse.

Le résidu est alors épuisé par de l'alcool à 90° bouillant, et l'extrait alcoolique amené à consistance de sirop épais, est abandonné dans un endroit froid. Le plus souvent le produit reste en solution sursaturée et ne cristallise pas ; mais si on en prélève une petite portion qu'on reprend par l'alcool

absolu bouillant, on obtient après concentration de l'extrait alcoolique, une solution sirupeuse qui cristallise après quelques jours : les cristaux obtenus peuvent servir à amorcer la cristallisation de la masse. On essore alors les cristaux déposés, on les lave avec de l'alcool méthylique froid qui ne les dissout pas sensiblement, et on les essore de nouveau; on termine la purification par des cristallisations dans l'alcool ordinaire ou dans l'esprit de bois.

Purification. — On dissout 100 grammes de maltose brute dans 30 grammes d'eau au bain-marie, on ajoute 260 centimètres cubes d'alcool à 90°, on porte à l'ébullition et on filtre.

La solution ne doit pas laisser déposer de sirop ni se troubler en refroidissant. Lorsqu'elle est froide, on y introduit une trace de maltose cristallisée ; elle cristallise alors rapidement si on l'agite de temps en temps. On essore le produit de la cristallisation troublée et on le lave à l'alcool méthylique. Pour avoir de beaux cristaux, on doit diminuer un peu la concentration et abandonner la liqueur dans un matras pendant une quinzaine de jours.

Propriétés. — La maltose est isomérique avec le glucose.

Elle cristallise en rhomboèdres solubles dans l'eau; moins solubles dans l'alcool que le glucose, insolubles dans l'éther.

Son pouvoir rotatoire est + 150°, environ trois fois plus grand que celui du glucose.

Traitée en solution aqueuse par le chlore, elle fournit de l'acide gluconique, tandis que par l'acide azotique on obtient de l'acide saccharique.

Lorsqu'on fait bouillir la maltose avec de l'anhydride acétique dissous dans l'acide acétique, on obtient la *Monacétylmaltose,* que l'on purifie en la précipitant par l'éther de sa solution alcoolique.

La maltose est le sucre le moins réducteur, et son pouvoir réducteur varie du reste avec la concentration de la liqueur.

Mannitose.

Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une solution aqueuse et concentrée de mannite, on observe un vif dégagement de chaleur, en même temps que la formation de bulles gazeuses et de vapeurs blanches à odeur de caramel, et la masse prend une réaction très franchement acide. En continuant pendant assez longtemps l'opération, de manière à obtenir la disparition totale de la mannite, on obtient un liquide incolore ou très légèrement coloré en jaune. Ce liquide renferme comme produits principaux: un acide, l'acide mannitique $C^6H^{12}O^7$, et un glucose auquel on a donné le nom de mannitose $C^6H^{12}O^6$.

Pour séparer la mannitose, on traite par la chaux la liqueur obtenue, et on précipite ensuite par l'alcool le mannitate de chaux qui vient de se former. On filtre, on concentre et on précipite de nouveau par l'alcool. La liqueur filtrée laisse, par évaporation au bain-marie, la mannitose sous l'aspect d'un sirop jaunâtre incristallisable. La mannitose est inactive sur la lumière polarisée, comme la mannite dont elle dérive. Elle présente toutes les autres réactions des glucoses.

On a préparé une combinaison de la mannitose avec la

potasse, en mélangeant des solutions alcooliques de ces deux corps. Cette combinaison est encore peu connue.

Galactose.

La galactose s'obtient par le dédoublement de la lactose sous l'influence des acides étendus.

On fait bouillir pendant environ une heure du sucre de lait avec de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau ; après le refroidissement, on sature la liqueur par le carbonate de baryte et on filtre. On évapore ensuite à consistance sirupeuse et on traite par l'alcool à 95°; il se dépose alors des cristaux de galactose; les eaux-mères de cette solution contiennent du glucose.

Le dédoublement de la lactose peut s'exprimer par la formule :

$$\underset{\text{Lactose.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Galactose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La galactose est en prismes orthorhombiques fusibles à 142—144°. L'eau froide la dissout peu, elle est très soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'éther et l'alcool absolu.

Son pouvoir réducteur augmente avec la concentration des liqueurs, ainsi qu'avec l'excès de solution cuivrique employée.

Le pouvoir rotatoire varie d'une manière considérable avec la température, ainsi qu'avec la concentration des liqueurs. Il est égal à 83°,3 à 15°.

La galactose oxydée par l'acide nitrique, fournit de l'acide mucique ; ce caractère la distingue nettement du glucose.

L'action successive du chlore et de l'oxyde d'argent, la

transforme en acide *galactonique* $C^6H^{10}O^6$; il se forme en même temps des acides glycolique et oxalique.

L'action de l'hydrogène naissant obtenu au moyen de l'amalgame de sodium transforme la galactose en dulcite.

On a obtenu un galactosate de baryum en mélangeant deux solutions de galactose et de baryte dans l'alcool méthylique. Ce précipité a pour formule :

$$(C^6H^{11}O^6)^4Ba^2,BaO$$

L'anhydride acétique chauffé en tubes scellés avec la galactose, la transforme en un dérivé pentacétylé $C^6H^7O^6(C^2H^3O)^5$.

Sorbine.

La sorbine a été retirée des baies du sorbier des oiseaux (*sorbus aucuparia L.*), de la famille des Rosacées. Ces baies, cueillies vers la fin de septembre, sont écrasées et exprimées à travers un linge. Le suc, ainsi obtenu, est abandonné à lui-même pendant quelques mois dans des terrines de grès ; la liqueur décantée, puis évaporée en sirop épais, laisse déposer des cristaux bruns foncés, qu'on décolore complètement par le noir animal. Des concentrations successives du même sirop en fournissent de nouveau.

Les analyses de Pelouze, Cahours et Cloëz assignent à la *sorbine* la formule suivante : $C^6H^{12}O^6$. La sorbine est incolore, d'une saveur franchement sucrée qu'on ne saurait distinguer de celle du sucre de canne. Les cristaux sont d'une transparence parfaite, durs, craquant sous la dent comme le sucre candi ; leur densité est 1,654 à 15°. L'eau en dissout à peu près le double de son poids ; l'alcool bouillant n'en dissout au contraire qu'une quantité très minime qu'il laisse déposer en se refroidissement sous forme de cristaux octaédriques,

identiques à ceux provenant d'une solution aqueuse. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rectangulaire droit.

La sorbine réduit la liqueur cupropotassique même à froid. Elle ne fermente pas sous l'influence de la levûre de bière, même après avoir été maintenue de 20° à 30° pendant 48 heures.

Elle agit sur la lumière polarisée ; son pouvoir rotatoire est de 35°,97 ; elle est lévogyre.

L'acide sulfurique faible ne lui fait subir aucune transformation et ne la rend pas fermentescible.

L'acide sulfurique concentré l'attaque rapidement, la colore d'abord en jaune rougeâtre et par une légère chaleur, la change en une matière noire d'apparence charbonneuse.

L'acide nitrique concentré ou étendu de la moitié de son poids d'eau, chauffé avec de la sorbine, dégage des vapeurs rutilantes. Il se produit une action très vive qui se continue d'elle-même fort longtemps, avec formation d'acide oxalique.

Les alcalis colorent fortement la sorbine en jaune avec odeur de caramel.

La sorbine dissout à chaud l'oxyde de plomb en donnant une solution jaune, à odeur de sucre brûlé. Elle dissout l'hydrate cuivrique ; la dissolution d'un bleu très riche et très intense, laisse peu à peu déposer un précipité rouge d'oxyde cuivreux Cu^2O.

Chauffée sur une lame de platine, la sorbine fond, jaunit et laisse un charbon volumineux. Si la chaleur est ménagée, il se produit des vapeurs légèrement acides, avec formation d'un acide rouge foncé que M. Pelouze propose de nommer *acide sorbinique*. Les sels alcalins de cet acide sont seuls solubles et possèdent une teinte sépia très riche. Les sorbi-

nates de baryum, calcium, aluminium, fer, étain, or et platine, sont colorés en jaune-rougeâtre plus ou moins intense.

Inosite.

L'inosite est très répandue dans l'organisme ; elle a été découverte par Schérer, dans le liquide musculaire. M. Muller l'a retrouvée dans le cerveau, Cloetta dans le tissu pulmonaire.

Le procédé employé par ce dernier consiste à faire digérer pendant 12 à 18 heures dans de l'eau froide des poumons de bœuf hâchés ; on filtre, on coagule par l'acide acétique en chauffant légèrement ; on filtre de nouveau ; on évapore la liqueur et on la précipite par l'acétate de plomb. Le précipité lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on ajoute au liquide de l'alcool. On chauffe légèrement pour faire disparaître le trouble formé, et par refroidissement la liqueur abandonne des cristaux d'inosite.

M. Vohl a décrit sous le nom de *phaséomannite* un principe sucré retiré des haricots verts et reconnu identique avec l'inosite. Pour l'obtenir, on fait avec les haricots verts un extrait aqueux, qu'on amène en consistance sirupeuse ; on ajoute de l'alcool à 90° jusqu'à trouble permanent et il se dépose des croûtes cristallines qu'on purifie par le noir animal et par une nouvelle cristallisation.

L'inosite cristallise en tables rhomboïdales, et en prismes de la forme du gypse; ces cristaux ont pour formule $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$. Leur densité est 1,1154; ils s'effleurissent à l'air sec ; ils sont solubles dans six parties d'eau.

Chauffée à 100°, l'inosite perd ses deux molécules d'eau de cristallisation ; à 210°, elle fond sans se décomposer, en don-

nant une masse amorphe soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et dans l'alcool froid.

L'inosite ne réduit pas les sels cuivriques, elle ne fermente pas sous l'action de la levûre de bière; sa solution aqueuse est sans action sur la lumière polarisée Elle dissout abondamment les chlorures de potassium et de sodium sans former avec eux une combinaison saline définie. En présence d'une membrane en putréfaction, elle se transforme en acides lactique et butyrique

L'acide sulfurique la colore en brun. Les alcalis n'ont pas d'action sur l'inosite.

L'acide nitrique étendu la convertit en acide oxalique. L'acide fumant la transforme en une substance nitrée, la nitroïnosite qui cristallise en rhomboèdres. Cette substance est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ; elle est facilement explosible et peut très bien servir à la confection des amorces fulminantes.

M. Marmé a retrouvé l'inosite dans d'autres légumineuses fournies par les genres *Pisum*, *Robinia*, *Lathyrus*, dans la baie verte de l'asperge, dans les sommets de *Brassica oleracea* et *Capitata*, dans la digitale et son extrait et dans le *Taraxacum officinale.*

L'inosite peut quelquefois se montrer dans l'urine et détermine alors l'inosurie. D'après les observations de Lebert et Newkomm, elle s'y trouve souvent avec l'albumine ou le glucose ; elle ne s'y rencontre pas dans l'état de santé.

Schérer indique, pour la recherche de l'inosite, le procédé suivant: on évapore la substance presque à siccité sur une lame de platine avec un peu d'acide nitrique; on ajoute ensuite de l'ammoniaque, puis du chlorure de calcium et on évapore de nouveau avec précaution. Il se produit alors une belle coloration rose que M. Schérer considère comme ca-

ractéristique de l'inosite, car il n'a pu la reproduire avec aucun autre hydrate de carbone.

Eucalyne.

On a retiré de certains *eucalyptus* de la terre de Van Diemen une substance sucrée, la *mélitose*. La fermentation de cette substance donne lieu à la formation d'un glucose spécial, l'*eucalyne*. L'équation de sa formation paraît être la suivante :

$$\underset{\text{Mélitose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = 2CO^2 + 2C^2H^6O + \underset{\text{Eucalyne}}{C^6H^{12}O^6}$$

C'est une substance sirupeuse, faiblement sucrée, dont la formule est $C^6H^{12}O^6 + H^2O$; elle perd cette molécule d'eau à 100°. L'eucalyne est dextrogyre $[\alpha] = + 50^0$ environ. Chauffée à 110°, elle se colore, puis se décompose vers 200° ; elle est détruite par les acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés; elle réduit la liqueur cupro-potassique.

L'acide nitrique la transforme en acide oxalique.

Elle ne fermente pas, même après l'action de l'acide sulfurique.

Elle se distingue de la sorbine, dont elle se rapproche beaucoup, en ce que la sorbine est lévogyre et cristallisable, tandis que l'eucalyne est liquide et dextrogyre.

Arabinose.

Ce glucose se produit par la métamorphose de l'acide gummique ou arabique sous l'action des acides étendus et bouillants. Il a été découvert par Scheibler qui l'obtint

tout d'abord du principe mucilagineux de la betterave à sucre.

Sous l'action des acides étendus, les gommes fournissent, outre l'arabinose, une matière sucrée incristallisable, agissant faiblement sur la lumière polarisée. Les proportions relatives d'arabinose et de cette matière varient suivant les espèces de gomme arabique.

Pour préparer l'arabinose, on fait digérer la gomme au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu. On arrête l'opération lorsque la rotation vers la droite n'augmente plus. On neutralise alors la liqueur par du carbonate de baryum, on évapore à consistance de sirop clair et on ajoute 3 volumes d'alcool à 90°; on filtre ensuite et on soumet le liquide à la distillation pour recueillir l'alcool. Il reste alors une masse sirupeuse qui laisse déposer des cristaux d'arabinose. Ces cristaux sont ensuite mis à essorer sur des plaques poreuses et purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

L'arabinose est en prismes incolores, brillants, appartenant au système du prisme droit à base rhombe. Leur saveur est agréablement sucrée, mais moins que celle du sucre de canne. Elle possède la formule $C^6H^{12}O^6$ et cristallise à l'état anhydre; elle fond vers 160°.

L'arabinose est fortement dextrogyde $[\alpha]_j = +118°$. Elle ne fermente pas avec la levûre de bière. Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

L'acide sulfurique la charbonne à une douce chaleur; l'acide nitrique la transforme en acide acétique.

On connaît une combinaison de l'arabinose avec la chaux. Ce composé, insoluble dans l'alcool est peu étudié.

Dambose.

Certaines lianes du Gabon, d'une espèce botanique encore indéterminée, laissent exsuder par incision une espèce particulière de caoutchouc dont la composition est différente de celle des caoutchoucs ordinaires du commerce. En reprenant ce suc desséché par l'alcool, M. Aimé Girard en a retiré une substance cristallisée, *la dambonite*, à laquelle l'analyse assigne la formule $C^4H^8O^3$.

Cette substance chauffée à 100°, en tubes scellés, avec de l'acide iodhydrique fumant, fournit de l'iodure de méthyle et il reste en solution une substance cristallisée à laquelle on a donné le nom de *dambose*. D'après M. Girard, la formule de la réaction serait la suivante :

$$\underset{\text{Dambonite}}{C^4H^8O^3} + HI = \underset{\text{Dambose.}}{C^3H^6O^3} + CH^3I$$

Après avoir séparé l'iodure de méthyle, on ajoute au liquide restant de l'alcool à 95° qui précipite le dambose à l'état blanc et pulvérulent. On le lave à l'alcool, on le redissout dans un peu d'eau bouillante, puis on ajoute 100 volumes d'alcool à 95° bouillant ; le dambose cristallise par le refroidissement de la liqueur.

C'est une substance blanche, cristallisant en prismes hexagonaux dérivant du prisme oblique à base rhombe; elle est très soluble dans l'eau d'où elle cristallise en gros prismes anhydres; elle est insoluble dans l'alcool, surtout absolu ; sa saveur est sucrée.

Le dambose résiste à l'action de la chaleur jusque vers 230° ; il fond alors en se colorant légèrement, puis se décompose.

Le brome à froid et même jusqu'à 160° ne l'attaque pas; vers 180°, il se forme un corps bromé et il y a dégagement de gaz bromhydrique.

Le perchlorure de phosphore agit sur le dambose vers 150°; il se produit de l'acide chlorhydrique et un corps à odeur camphrée.

L'acide nitrique fumant le dissout à froid; à chaud, il le transforme en acides saccharique et oxalique.

L'acide sulfurique le dissout à froid en formant de l'acide *dambosulfurique ;* cet acide réduit la liqueur de Barreswill.

Les alcalis n'agissent sur le dambose qu'à une température élevée.

Le dambose résiste aux fermentations alcoolique et lactique ; il ne réduit pas la liqueur cupro-potassique.

TROISIÈME PARTIE.

DIFFÉRENTS MODES DE DOSAGE DU GLUCOSE ORDINAIRE.

On reconnaît la présence du glucose, au moyen des réactifs que nous avons déjà indiqués, c'est-à-dire la potasse caustique, le sous-nitrate de bismuth, les liqueurs cupro-alcalines.

La présence du glucose étant reconnue, examinons maintenant les divers procédés de dosage.

Ces procédés, au moyen desquels on peut doser le glucose dans une solution donnée, peuvent être ramenés à 3 catégories :

1° Par fermentation ;

2° Par l'analyse volumétrique ;

3° Par le saccharimètre.

Nous examinerons successivement ces différents modes de dosage :

1° Dosage du glucose par fermentation.—On sait qu'une molécule de glucose donne, en subissant la fermentation alcoolique, deux molécules d'anhydride carbonique CO^2 ; par suite, de la quantité de CO^2 fournie par un poids déterminé de solution glucosique abandonnée à la fermentation, on déduira facilement la proportion de glucose contenue dans la liqueur considérée. L'opération s'effectue au moyen d'un petit matras fermé à l'aide d'un bouchon percé de deux trous ; dans l'un est introduit un tube vertical plongeant dans le liquide, l'autre communique par un petit tube recourbé avec

un tube en U plein de ponce sulfurique. On met dans le matras un poids déterminé de la solution dans laquelle on veut doser le glucose. On ajoute un peu de levûre de bière, et on pèse le ballon; on ferme ensuite le tube vertical avec un caoutchouc dans lequel on introduit un bout de baguette de verre. Cela fait, on abandonne le tout pendant 24 à 48 heures dans un endroit chaud, jusqu'à cessation de dégagement gazeux.

Ce résultat obtenu, on débouche le tube vertical et on fait passer dans l'appareil un courant d'air sec, pour en chasser tout l'anhydride carbonique. Il ne reste plus alors qu'à peser de nouveau l'appareil : la perte de poids qu'il vient de subir indique la quantité d'anhydride carbonique dégagé. On en déduit facilement la quantité de glucose contenue dans le poids de la solution glucosique employée.

Ce procédé est rarement employé, bien qu'il soit d'une grande exactitude ; cela tient à la longueur de l'opération. On peut l'employer à la recherche du glucose dans l'urine, sans qu'il soit nécsssaire de faire subir à celle-ci une manipulation préalable.

2° Dosage par l'analyse volumétrique. — Divers procédés de ce genre ont été indiqués par les auteurs pour le dosage du glucose. Nous allons les passer en revue en commençant par le procédé de Bareswill qui est le plus habituellement employé.

Procédé de Bareswill. — Vers 1837, Trömmer, en Allemagne, découvrit l'action réductrice du glucose sur les solutions alcalines d'oxyde cuivrique, et s'en servit pour différencier le glucose de la saccharose. Mais c'est à Bareswill que revient le mérite d'avoir indiqué l'application de ce fait au dosage du glucose. Le procédé employé est basé sur ce que la quan-

tité d'oxyde cuivrique réduite est proportionnelle au poids du sucre réducteur.

La formule de la liqueur est la suivante :

Crême de tartre	50
Carbonate de soude.....	40
Sulfate de cuivre cristallisé pur. .	30
Potasse caustique.....	40
Eau distillée, ad	1 litre.

On dissout la crême de tartre dans l'eau bouillante, on ajoute le carbonate de soude, puis le sulfate de cuivre ; on fait bouillir de nouveau, enfin on ajoute la potasse caustique dissoute dans l'eau, on agite, on porte à 1 litre avec de l'eau distillée et on filtre.

Cette liqueur, une fois préparée, doit être titrée avec une solution de glucose ; mais comme il est assez difficile de se procurer du glucose sec et pur, on le remplace par du sucre candi, que l'on a interverti au préalable au moyen de l'acide chlorhydrique ; dans ce cas, il faut observer dans les calculs que 95 p. de sucre candi correspondent à 100 p. de sucre réducteur. Cela fait, on prendra 10^{cc} de la solution cuproalcaline, et après les avoir étendus de 2 fois environ le volume d'eau, on portera à l'ébullition, et avec une burette graduée on y versera la solution titrée de sucre candi interverti, jusqu'à ce que la décoloration soit complète, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide ne présente plus aucune trace de teinte bleue ou verte.

La liqueur de Bareswill ayant l'inconvénient de s'altérer facilement, surtout sous l'influence de la lumière, on a cherché à la modifier de manière à lui donner une plus grande stabilité. Fehling notamment modifia cette liqueur, et après

de nombreux essais, s'arrêta à la formule suivante:

Sulfate de cuivre.....	34 gr. 60
Eau distillée.....	140 gr.
Sel de seignette pur.....	187 gr.
Lessive de soude à 24° Baumé.	500 gr.

Le volume total étant porté à 1000^{cc} avec de l'eau distillée, cette liqueur est telle que à 15°, 10^{cc} sont exactement réduits par 0,05 de glucose.

MM. Pasteur, Pellet, Violette, Boussingault ont, eux aussi, modifié les formules précédentes. Ainsi que nous avons pu nous en convaincre dans le laboratoire de M. le professeur Jeanjean, pendant la durée de nos fonctions de préparateur, la liqueur de M. Boussingault, préparée avec soin, se conserve pendant très longtemps sans altération.

Voici d'ailleurs la formule de cette liqueur:

Sulfate de cuivre cristallisé...	40 gr.
Tartrate neutre de potassium.	160 gr.
Soude caustique.....	150 gr.
Eau distillée, ad.....	1 litre.

Pour doser le glucose au moyen de cette liqueur, on introduit la solution glucosique dans une burette graduée, et divisée en dixièmes de centimètres cubes. D'autre part, on introduit dans une capsule 10^{cc} de la liqueur cuprique, on y ajoute de 20 à 30^{cc} d'eau distillée et on porte à l'ébullition.

A ce moment, on verse avec la burette la solution de glucose, et par petites portions, de manière à ne pas arrêter l'ébullition. L'oxyde cuivrique est réduit à l'état d'oxyde cuivreux et la liqueur passe peu à peu au vert sale, puis au jaune et enfin au rouge. Après chaque affusion, il faut avoir le soin de laisser se déposer l'oxyde formé, et donner à la liqueur le temps de redevenir limpide, ce qui s'obtient assez rapidement, et l'on continue ainsi cette série de petites opérations jusqu'à complète décoloration de la liqueur. A ce

moment, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes de liqueur glucosique employés, et en rapportant cette quantité au titre de la liqueur cuivrique, on en déduit la quantité de glucose contenue dans la solution essayée. Ainsi, par exemple, si la liqueur titrée de cuivre est telle que 10^{cc} correspondent à 0 gr. 0565 de glucose, et s'il a fallu 15,7 divisions de la burette pour déterminer la décoloration complète, il s'en suit que ces $15^{cc}7$ contiennent 0 gr. 0565 de glucose.

On peut s'assurer directement que la réduction du cuivre est complète en essayant une goutte de la liqueur avec une goutte d'une solution étendue de ferrocyanure de potassium placée sur une assiette blanche. Tant qu'il reste du cuivre non réduit, on obtient une coloration rose caractéristique.

Procédé Knapp. — Considérant la facilité avec laquelle la liqueur de Fehling peut être réduite par des matières organiques autres que le glucose, et notamment par certains alcaloïdes, Knapp conseille le procédé suivant : on prépare d'abord une solution titrée avec :

Cyanure de mercure pur et sec . . .	10 gr.
Lessive de soude à 1,145.	100
Eau distillée, ad	1 litre

On opère avec cette solution comme avec la liqueur de Barreswill, c'est-à-dire qu'on verse la solution de glucose dans la précédente portée à l'ébullition. On sait qu'une partie de glucose réduit exactement quatre parties de cyanure de mercure. L'opération est terminée lorsque tout le cyanure est réduit à l'état de mercure métallique, ce que l'on reconnaît en essayant sur une goutte de la liqueur l'action du sulfhydrate d'ammoniaque.

Procédé Sachsse. — Ce procédé ne diffère du précédent,

que par le sel de mercure employé. On emploie la solution titrée suivante:

Bi-iodure de mercure.....	18 gr.
Iodure de potassium...	25 gr.
Potasse caustique.....	80 gr.
Eau distillée, ad.....	1 litre.

La fin de l'opération se reconnaît comme précédemment à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque. 40^{cc} de cette liqueur correspondent à 0 gr. 15 de glucose pur.

Procédé Perrot.—M. Eugène Perrot, pour remédier aux difficultés que présente l'emploi des liqueurs de Fehling, Barreswil ou violette, propose d'employer un procédé fondé sur le même principe que le dosage de l'acide cyanhydrique par le procédé Buignet. Mais ce procédé a l'inconvénient de demander trop de temps; il nécessite des filtrations, dissolutions et lavages qui constituent autant de causes d'erreur.

Procédé Milon et Commaille.—Ce procédé est fondé sur la réduction du nitrate d'argent ammoniacal par une solution chlorhydrique d'oxyde cuivreux. On prend un volume connu de la solution glucosique à doser. On y ajoute un excès de liqueur de Barreswill et on porte au bain-marie; lorsque la réduction est opérée, on recueille sur un filtre le précipité d'oxyde cuivreux, on le lave, puis on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu.

On ajoute à cette solution un excès d'ammoniaque et puis une solution de nitrate d'argent ammoniacal; il se produit un précipité noir d'argent métallique. On n'a plus qu'à laver ce précipité, le sécher et le peser. Si on détermine par un essai préalable le poids de l'argent que réduit

un poids connu de glucose, on déduira facilement du poids du précipité précédent le poids du glucose contenu dans les 10^{cc} de liqueur employés.

En résumé, nous croyons devoir donner la préférence au premier procédé que nous avons décrit et qui consiste à employer la liqueur de Barreswill, modifiée par Boussingault. Ce procédé a l'avantage d'être rapide, d'une manipulation facile et en même temps d'une grande exactitude.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le cas où la solution dans laquelle on peut doser le glucose ne contient aucune autre substance pouvant entacher d'erreur le résultat obtenu ; mais il n'en est généralement pas ainsi. Beaucoup de corps se comportent avec les sels de cuivre, par exemple, de la même façon que le glucose ; tels sont : le sucre de lait, la sorbine, la cellulose, le tannin, le chloroforme, l'acide sulfureux, l'acide urique, l'aldéhyde, l'acide arsénieux, les sulfites et hyposulfites. D'un autre côté, certaines substances, comme les substances albuminoïdes empêchent l'action réductrice du glucose sur les sels de cuivre.

Il est donc absolument nécessaire d'éliminer tous ces corps du liquide sucré. Le procédé généralement suivi, consiste dans l'emploi du sous-acétate de plomb qui, non seulement précipitera les corps signalés plus haut, mais encore décolorera la solution en rendant, par suite, plus facile à saisir l'instant de la décoloration complète de la liqueur cuprique.

Mais il sera nécessaire ensuite d'éliminer l'excès de sous-acétate de plomb qui donnerait un volumineux précipité d'oxyde de plomb, par l'action de la potasse de la liqueur cuivrique. On précipitera donc l'excès de sous-acétate de plomb par le sulfate de soude, dont la présence ne donne lieu à aucun inconvénient.

L'opération que nous venons d'indiquer est toujours nécessaire quand on veut doser exactement le glucose dans

l'urine, par exemple. Dans certains cas, comme pour les vins, on se contente de la décoloration par le noir animal.

3° Dosage par le saccharimètre. — La méthode que nous allons exposer est fondée sur la déviation que subit un rayon de lumière polarisée, en traversant une solution glucosique.

Les physiciens ont imaginé et construit tout une série d'appareils destinés à l'étude de la lumière polarisée et à son application au dosage des matières sucrées. Les plus fréquemment employés sont ceux de Soleil, Biot, Cornu et Laurent. Nous croirions sortir du cadre de notre sujet en développant la construction et les principes sur lesquels sont fondés ces appareils. Nous nous contenterons seulement d'indiquer le mode opératoire pour le dosage du glucose.

On doit, tout d'abord, s'occuper de la décoloration de la liqueur. A cet effet, on emploie le sous-acétate de plomb en opérant de la manière suivante : on introduit dans une fiole jaugée de 100^{cc}, par exemple, 50^{cc} de la liqueur à essayer, puis 4 à 5^{cc} de sous-acétate de plomb et enfin de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le liquide ainsi préparé, pourra, après filtration, être introduit dans le tube saccharimétrique. Il suffira, pour le calcul, de doubler le résultat, puisqu'on a opéré sur une liqueur ne contenant que la moitié de son volume de la solution primitive. Dans certains cas, il suffira de décolorer le liquide au moyen du noir animal, et alors d'employer directement la liqueur filtrée. Supposons que l'on opère avec le polarimètre Laurent. Cet appareil est, du reste, un des plus employés à cause des avantages qu'il présente, soit parce que l'on emploie la lumière monochromatique donnée par un brûleur

à chlorure de sodium, soit aussi parce qu'il a une grande sensibilité.

On commence d'abord par régler l'instrument, ce qui s'obtient en faisant tourner l'analyseur jusqu'à ce que l'appareil étant au zéro de la graduation, on voie le disque divisé en deux moitiés faiblement éclairées en jaune et de même intensité. On introduit alors la liqueur à essayer dans le tube de l'instrument. Le tube essuyé étant remis en place, les deux moitiés du disque seront inégalement éclairées; on tournera alors l'analyseur jusqu'à ce que l'on ramène l'égalité des teintes. Il ne restera plus qu'à lire sur le cercle divisé le nombre de degrés et minutes dont il a fallu faire tourner l'instrument. Ce nombre multiplié par 10,27 donnera la teneur, en glucose, d'un litre de la solution considérée.

FIN.

Vu et permis d'imprimer:
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu:
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Glucose.

Sulfate de cuivre pur.

Oxyde cuivreux.

Liqueur de Barreswill (formule Boussingault).

Liqueur de Sachsse.

Liqueur de Knapp.

Réactif de Löventhal.

Réactif de Francqui.

Réactif de Nylander.